

Rec'd PCT/PTO

11 MAY 2005

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-202128

(43)Date of publication of application : 12.10.1985

(51)Int.Cl.

C08J 3/24

C08L 33/10

(21)Application number : 59-057258

(71)Applicant : KYOWA GAS CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 27.03.1984

(72)Inventor : NAGAI HARUO
SUZUKI TETSUO
SATO KAZUHIRO

(54) METHACRYLIC RESIN MOLDING MATERIAL AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a molding material excellent in storage stability and capable of providing a crosslinked molding excellent in heat and solvent resistances, by partially polymerizing a mixture of a crosslinking agent and a resin material comprising a syrup containing an alkyl methacrylate.

CONSTITUTION: A mixture of (A) a resin material selected from among syrups containing alkyl methacrylate monomers, alkyl methacrylate-based α,β -ethylenically unsaturated monomer mixture or polymers thereof and (B) 2W250pts.wt. per 100pts.wt. said resin material, crosslinking agent is partially polymerized in the presence of a polymerization initiator until the total polymer content reaches a value which is by 4W65wt% higher than the polymer content of said mixture but lies within 80wt%. Thus, the purpose molding material is obtained. By adding a modifier in conducting the polymerization in the presence of a methacrylic molding material which is a gel-like polymer of a desired polymer conversion can be obtained more easily.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-202128

⑤ Int. Cl. 4

C 08 J 3/24
C 08 L 33/10

識別記号

CEY

庁内整理番号

7248-4F
7142-4J

④ 公開 昭和60年(1985)10月12日

審査請求 未請求 発明の数 3 (全13頁) 12

⑥ 発明の名称 メタクリル系樹脂成形材料およびその製造方法

⑦ 特 願 昭59-57258

⑧ 出 願 昭59(1984)3月27日

⑨ 発 明 者 長 井 晴 夫 新潟県北蒲原郡中条町協和町4-7 協和ガス化学工業株式会社中条工場内

⑩ 発 明 者 鈴 木 鉄 男 新潟県北蒲原郡中条町協和町4-7 協和ガス化学工業株式会社中条工場内

⑪ 発 明 者 佐 藤 一 広 新潟県北蒲原郡中条町協和町4-7 協和ガス化学工業株式会社中条工場内

⑫ 出 願 人 協和ガス化学工業株式会社 東京都中央区日本橋3丁目8番2号

⑬ 代 理 人 弁理士 八田 幹雄

明 細 書

1. 発明の名称

メタクリル系樹脂成形材料およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) (A) アルキルメタクリレート単量体、アルキルメタクリレートを主成分とする α 、 β -エチレン性不飽和単量体混合物およびその重合体を含有するシラップよりなる群から選ばれた樹脂原料および(B)該樹脂原料100重量部当たり2~250重量部の架橋剤よりなる混合物を部分的に重合させて全重合体含有量が80重量%を越えない範囲で重合体の含有率を前記混合物中の重合体含有率よりも4~65重量%増加させた部分架橋ゲル状重合体よりなるメタクリル系樹脂成形材料。

(2) アルキルメタクリレートのアルキル基の炭素原子数1~4である特許請求の範囲第1項に記載の成形材料。

(3) 樹脂原料100重量部当りの架橋剤量が4~150重量部であり、かつ重合体の含有率が前記混合物中の重合体含有率よりも10~65重量%増加

させた部分架橋ゲル状重合体よりなる特許請求の範囲第1項または第2項に記載の成形材料。

(4) アルキルメタクリレートがメチルメタクリレートである特許請求の範囲第2項に記載の成形材料。

(5) (A) アルキルメタクリレート単量体、アルキルメタクリレートを主成分とする α 、 β -エチレン性不飽和単量体混合物およびその重合体を含有するシラップよりなる群から選ばれた樹脂原料および(B)該樹脂原料100重量部当り2~250重量部の架橋剤よりなる混合物を重合開始剤の存在下に部分的に重合させて全重合体含有量が80重量%を越えない範囲で重合体の含有率を前記混合物中の重合体含有率よりも4~65重量%増加させることを特徴とする部分架橋ゲル状重合体よりなるメタクリル系樹脂成形材料の製造方法。

(6) 反応は10~80℃の温度で行なわれる特許請求の範囲第5項に記載の製造方法。

(7) 樹脂原料100重量部当りの架橋剤量が4~150重量部であり、かつ重合体の含有率を前記

混合物中の重合体含有率よりも10～65重量%増加させて部分架橋ゲル状重合体を得る特許請求の範囲第5項または第6項に記載の製造方法。

(8) 重合開始剤が低温活性重合開始剤および高温活性重合開始剤の両者よりなるものである特許請求の範囲第5項ないし第7項のいずれか一つに記載の製造方法。

(9) アルキルメタクリレートのアシル基の炭素原子数が1～4である特許請求の範囲第5項ないし第8項のいずれか一つに記載の製造方法。

(10) アルキルメタクリレートがメチルメタクリレートである特許請求の範囲第9項に記載の製造方法。

(11) (A) アルキルメタクリレート単量体、アルキルメタクリレートを主成分とする α 、 β -エチレン性不飽和単量体混合物およびその重合体を含有するシラップよりなる群から選ばれた樹脂原料および(B)該樹脂原料100重量部当り2～250重量部の架橋剤よりなる混合物を重合開始剤および調節剤の存在下に部分的に重合させて全重

量含有率が8重量%を超えない範囲で重合体の含有率を前記混合物中の重合体含有率よりも4～6重量%増加させることを特徴とする部分架橋ゲル状重合体よりなるメタクリル系樹脂成形材料の製造方法。

(12) 反応は10～80℃の温度で行なわれる特許請求の範囲第10項に記載の製造方法。

(13) 調節剤の配合量が、樹脂原料(A)と架橋剤(B)との合計量に対して0.0001～0.5重量%である特許請求の範囲第11項または第12項に記載の製造方法。

(14) 樹脂原料100重量部当りの架橋剤が4～150重量部であり、かつ重合体の含有率を前記混合物中の重合体含有率よりも10～65重量%増加させて部分架橋ゲル状重合体を得る特許請求の範囲第11項または第12項に記載の製造方法。

(15) 調節剤の配合量が、樹脂原料(A)と架橋剤(B)との合計量に対して0.001～0.2重量%である特許請求の範囲第14項に記載の製造方法。

(16) 調節剤が1,4(8)-p-メンタジエ

ン、2,6-ジメチル-2,4,6-オクタトリエン、1,4-p-メンタジエン、1,4-シクロヘキサジエンおよび α -メチルスチレン二量体よりなる群から選ばれたものである特許請求の範囲第13項または第15項に記載の製造方法。

(17) 重合開始剤が低温活性重合開始剤および高温活性重合開始剤の両者よりなるものである特許請求の範囲第11項ないし第16項のいずれか一つに記載の製造方法。

(18) アルキルメタクリレートのアシル基の炭素原子数が1～4である特許請求の範囲第11項ないし第17項のいずれか一つに記載の製造方法。

(19) アルキルメタクリレートがメチルメタクリレートである特許請求の範囲第18項に記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

発明の背景

[技術分野]

本発明は、メタクリル系樹脂成形材料およびその製造方法に関するものである。詳しく述べると、

架橋された成形物を得るためのメタクリル系樹脂成形材料およびその製造方法に関するものである。

[先行技術]

一般に、メチルメタクリレートを主成分とするメタクリル系樹脂は、その優れた耐候性および卓越した透明性により照明用カバー、自動車用部品、看板、装飾品、雑貨等種々の分野で用いられているが、前記メタクリル系樹脂は線状重合体であるために、耐熱性、耐溶剤性、耐衝撃性、表面硬度が不十分であるという欠点があった。例えば、耐熱性に関しては100℃程度が限界であり、耐熱性を必要とする各分野のからの要求には充分応えられないのが現状である。例えば、自動車用部品としてのヘッドランプ用カバーとしては使用できず、またテールランプの場合、従来品に比べてランプ自体の大型化あるいは照度増大からくる発熱量の増加およびコスト低減に伴う薄肉化の両面から耐熱性の向上が要求され、また自動車、二輪車(オートバイ)のメーターカバー、太陽熱エネルギー利用の温水器カバー等直射日光下での温度が

非常に上昇する部品の用途の広がりが期待されるので、水の沸点以上でも充分耐え得るメタクリル系樹脂の開発が期待されている。

従来、メタクリル系樹脂の耐熱性向上を目的として、メチルメタクリレートと α -メチルスチレンを共重合させる方法（米国特許第 3,135,723号）、メチルメタクリレート、 α -メチルスチレンおよび無水マレイン酸を共重合させる方法（特公昭 45-31,953号、特公昭 49-10,156号）、メチルメタクリレート、 α -メチルスチレンおよびマレイミドを共重合させる方法（特開昭 48-95,490号）等数多くの方法が提案されている。

しかしながら、これらの方法はいずれも耐熱性は向上するものの、重合速度が著しく遅かったり、重合率が上昇せずに高い重合率が得られなかったり、また比較的短時間で効率よく重合体を得られなくても、重合体の帯色が強く、透明性、耐候性、表面硬度、機械的強度等が低下するなど一長一短で、工業的生産が極めて難しく、実用化に至っていないのが現状である。

状となり、全く成形性を示さない。従って、児玉等の記載にある成形とは極めて単純な曲げ加工程度を意味し、本発明の目的とする流動を伴う成形とは本質的に同意義ではない。

発明の目的

したがって、本発明の目的は、新規なメタクリル系樹脂成形材料およびその製造方法を提供することにある。本発明の他の目的は、架橋された成形物を得るためのメタクリル系樹脂成形材料およびその製造方法を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、透明性を低下させることなく耐熱性、耐溶剤性等の物性に優れた架橋された成形物を得るためのメタクリル系樹脂成形材料およびその製造方法を提供することにある。さらには透明性を低下させることなく、耐熱性、耐溶剤性等の物性に優れた架橋された成形物を得るための貯蔵安定性に優れたメタクリル系樹脂成形材料およびそれを容易に製造する方法を提供することにある。

これらの諸目的は、第一に、(A)アルキルメ

一方、一般に線状重合体に架橋構造を導入すれば、耐熱性、耐溶剤性等が向上することは考えられるが、架橋重合体は、すでに三次元構造を形成しているのので、この架橋重合体を射出成形法、押出成形法、移送成形法により成形することは不可能である。また、鑄込重合法により成形する場合には、ボイド、発泡等を生じ易いので複雑な形状のものは成形できないだけでなく、その生産性も低いという欠点がある。

児玉等は高分子化学第27巻第 297号第65頁以下に「橋かけ重合体の成形性改良の一方向として、官能基間の距離の長いものを使用し、かなりの程度モノマーが存在する状態で、たとえば、第1段重合を終了したところで（重合率90%以上）成形し、それから、第2段重合を行なって重合を完結する方法も可能である。」と記載している。しかしながら、その具体例についての記載はなく、その上児玉等の記載の基づく本発明者の追試によれば、第1段重合を終了したのち金型中で加熱圧縮成形したところ試料は固化するものの流動せず粉

タクリレート単量体、アルキルメタクリレートを主成分とする α 、 β -エチレン性不飽和単量体混合物およびその重合体を含有するシラップよりなる群から選ばれた樹脂原料および(B)該樹脂原料100重量部当たり2～250重量部の架橋剤よりなる混合物を部分的に重合させて全重合体含有量が80重量%を越えない範囲で重合体の含有率を前記混合物中の重合体含有率よりも4～65重量%増加させた部分架橋ゲル状重合体よりなるメタクリル系樹脂成形材料により達成される。

また前記諸目的は、第二に、(A)アルキルメタクリレート単量体、アルキルメタクリレートを主成分とする α 、 β -エチレン性不飽和単量体混合物およびその重合体を含有するシラップよりなる群から選ばれた樹脂原料および(B)該樹脂原料100重量部当たり2～250重量部の架橋剤よりなる混合物を重合開始剤の存在下に部分的に重合させて全重合体含有量が80重量%を越えない範囲で重合体の含有率を前記混合物中の重合体含有率よりも4～65重量%増加させることを特徴とする部

分架橋ゲル状重合体となるメタクリル系樹脂成形材料の製造方法により達成される。

さらに、前記諸目的は第三に、(A) アルキルメタクリレート単量体、アルキルメタクリレートを主成分とする α 、 β -エチレン性不飽和単量体混合物およびその重合体を含有するシラップよりなる群から選ばれた樹脂原料および(B) 該樹脂原料 100重量部当り2~250重量部の架橋剤よりなる混合物を重合開始剤および調節剤の存在下に部分的に重合させて全重合体含有量が80重量%を超えない範囲で重合体の含有率を前記混合物中の重合体含有率よりも4~6重量%増加させることを特徴とする部分架橋ゲル状重合体よりなるメタクリル系樹脂成形材料の製造方法により達成される。

発明の具体的構成

本発明における樹脂原料(A)として使用される単量体としては、アルキルメタクリレート単独あるいはアルキルメタクリレートおよびこれと共重合し得る α 、 β -エチレン性不飽和単量体との

アクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピルアクリレート等のヒドロキシアルキルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピルメタクリレート等のヒドロキシアルキルメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸ネオジム、アクリル酸鉛、アクリル酸ホウ素等のアクリル酸塩、メタクリル酸ネオジム、メタクリル酸鉛、メタクリル酸ホウ素等のメタクリル酸塩、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、無水酸等がある。

また、前記アルキルメタクリレートまたはアル

キルメタクリレートがある。のような単量体混合物の場合には、アルキルメタクリレートが50モル%以上であることが望ましく、また60モル%以上であることが好ましい。アルキルメタクリレートとしては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート等があるが、メチルメタクリレートが特に好ましい。

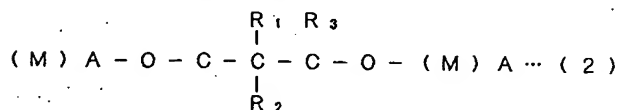
共重合性単量体としては、主成分として使用されるアルキルメタクリレート(例えばメチルメタクリレート)以外の他のアルキルメタクリレート(例えば上記アルキルメタクリレートや2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート等)、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート等のアルキル

メタクリレートを主成分とする単量体混合物の重合体を含有するシラップとしては、一般に25℃で1~100センチボイズの粘度を有し、かつ3~40重量%、好ましくは6~20重量%の重合体を含有する単量体溶液である。

本発明において使用される架橋剤(B)としては分子内に少なくとも2個の(メタ)アクリロイル基を有し、前記(メタ)アクリロイル基の間に存在する原子数が10以下である単量体であり、好ましくは下式(1)~(3)



(ここでnは3~6の整数であり、MAはメタクリロイル基を表わす。)



(ここで

R₁ は H, CH₃, C₂H₅, CH₂OH の基を
(以下余白)

R_2 は H , CH_3 , $CH_2OCOC=CH_2$

(R_4 は H , CH_3 の基を表わす)

CH_2OH の基を

R_3 は H , CH_3 の基をそれぞれ表わし R_1 ,

R_2 および R_3 は同時に水素ではなく、(M)A はメタクリロイル基またはアクリロイル基を表わす。)

(M)A \leftarrow CH_2CH_2O \overline{n} (M)A ... (3)

(ここで n は 1 または 2 である。)

で表わされる単量体である。

これらの単量体の具体的な例示としては、

- 1, 3-プロピレングリコールジメタクリレート、
- 1, 4-ブチレングリコールジメタクリレート、
- 1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、
- 1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、
- ジメチロールエタンジメタクリレート、
- 1, 1-ジメチロールプロパンジメタクリレート、
- 2, 2-ジメチロールプロパンジメタクリレート、
- トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、

系樹脂成形材料中に存在する重合体の含有率は

(A) アルキルメタクリレート単量体、アルキルメタクリレートを主成分とする α , β -エチレン性不飽和単量体混合物およびこれらの部分重合体よりなる群から選ばれた樹脂原料 4 および (B) 架橋剤の混合物中の重合体含有率よりも 4~65 重量%増加した値で、かつ 80 重量%を越えず、好ましくは 10~65 重量%増加した値でかつ 80 重量%を越えず、最も好ましくは 20~65 重量%増加した値でかつ 80 重量%を越えない範囲である。前記の重合体含有率の値が 4 重量%に満たない場合は生成物がゲル状を呈さず、取り扱いが不便であり、65%増加した値または 80%の上限を越える場合は成形時に良好な流動を示さず、ともに本発明の目的に沿わない。

部分重合体中の重合体含有率は抽出法により求めることができる。

重合開始剤としては、種々のものが使用できるが、低温活性重合開始剤と高温活性重合開始剤とを併用すれば、前記ゲル状部分重合体の生成反

リメチロールプロントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンジメタクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレートおよびジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等を挙げるができる。

これらの架橋剤(B)の使用量は、前記樹脂原料(A) 100重量部に対して 2~250重量部、好ましくは 4~150重量部である。すなわち、2重量部未満では最終的に得られる成形物の耐熱性の向上が認められず、一方、250重量部を越えると最終的に得られる成形物が脆弱で実用に耐えない。

本発明によるメタクリル系樹脂成形材料は、前記樹脂原料(A)と架橋剤(B)との混合物を重合開始剤の存在下に加熱することにより重合させ、該混合物中に存在する単量体の全量が反応することなくその一部分が反応した段階で反応を停止することにより得られるゲル状の部分重合体よりなるものである。

この場合、ゲル状部分重合体であるメタクリル

応を低温活性重合開始剤の作用により行なわせ、ついでこのようにして得られるゲル状成形材料をさらに加熱して所望の物品に成形する際、前記高温活性重合開始剤の作用により行なうことができる。しかしながら、高温活性開始剤または低温活性開始剤のいずれか一方の重合開始剤のみ使用も可能である。

低温活性重合開始剤としては、例えば 10 時間半減期を得るための分解温度が 50℃以下の過酸化物およびアゾ化合物ラジカル重合開始剤がよい。この成形材料の保存安定性を高める上で、成形材料を得るための重合過程で低温活性重合開始剤は、できるだけ消失することが好ましいので、前記分解温度は 26~45℃が好ましく、特に 26~41℃が好ましい。また、前記低温活性重合開始剤の使用量は、樹脂原料(A)と架橋剤(B)との合計量に対して 0.002~1 重量%、好ましくは 0.005~0.1 重量%使用される。

このような低温活性重合開始剤としては、例えば (I) アセチルシクロヘキシルスホニルパーオ

キサイド、インブチルパーオキシド、クミルパーオキシネオデカノエート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジミリスチルパーオキシジカーボネート、2, 2'-アソビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、(Ⅱ) ジ-(2-エトキシエチル)パーオキシジカーボネート、ジ-(メトキシイソプロピル)パーオキシジカーボネート、ジ-(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート、(Ⅲ) ジ-(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、2, 2'-アソビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)等があり、これらのうち、好ましくは(Ⅰ)および(Ⅱ)のグループに属する化合物であり、特に好ましくは(Ⅰ)のグループに属する化合物である。

高温活性重合開始剤としては、分解温度が60～

220℃の過氧化物等の重合開始剤が好ましく、成形サイクルを向上し、保存安定性を保つためには

90～170℃、さらに好ましくは120～170℃の分解温度を有する重合開始剤である。また、前記高温活性重合開始剤の使用量は、樹脂原料(A)と架橋剤(B)との合計量に対して0.02～2.0重量%、好ましくは0.05～2.0重量%使用される。

このような高温活性重合開始剤としては、例えば(Ⅳ) t-ブチルクミルパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、p-メンタンハイドロパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン-3, 1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、t-ブチルハイドロパーオキシド、1, 1, 2, 2-テトラフェニル-1, 2-エタンジオール、(Ⅴ) 1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、t-ブチルパーオキシマレ

イックアシッド、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、シクロヘキサノンパーオキシド、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、2, 2-ビス(t-ブチルパーオキシ)オクタン、t-ブチルパーオキシアセテート、2, 2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、t-ブチルパーオキシベンゾエート、n-ブチル-4, 4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート、ジ-t-ブチルジパーオキシイソフタレート、メチルエチルケトンパーオキシド、 α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、(Ⅵ) t-ブチルハイドロパーオキシド、m-トルオイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシイソブチレート、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタン、オクタノイルパーオ

キシド、デカノールパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド、プロピオニルパーオキシド、サクシニックアシッドパーオキシド、アセチルパーオキシド、1, 1'-アソビス(シクロヘキサン1-カーボニトリル)等があり、これらのうち、好ましくは(Ⅳ)および(Ⅴ)のグループに属する化合物であり、特に好ましくは(Ⅳ)のグループに属する化合物である。

前記のように、本発明によるメタクリル樹脂成形材料は、前記樹脂原料(A)と架橋剤(B)との混合物を前記重合開始剤の存在下に加熱して重合させる。この重合反応は10～80℃、好ましくは35～65℃の温度で10～200分間、好ましくは20～

150分間行なわれる。しかして、低温活性および高温活性の両重合開始剤を併用する場合には、低温活性重合開始剤はほぼ全量消費されるが高温活性重合開始剤は、前記反応温度では分解せずそのまま残留しているので、該成形材料を使用しての成形反応時に消費される。

本発明によれば急冷などにより重合反応を停止することにより、所望重合率のゲル状部分重合物を得ることができるが、さらに本発明によれば前記樹脂原料 (A) と架橋剤 (B) との混合物を前記重合開始剤の存在下に加熱重合させるに当り、特定の調節剤の特定量を添加することにより、更に容易に所望重合率のゲル状重合体であるメタクリル系成形材料を得ることができる。このような特定の調節剤としては、1, 4 (8) - P - メンタジエン、2, 6 - ジメチル - 2, 4, 6 - オクタトリエン、1, 4 - P - メンタジエン、1, 4 - シクロヘキサジエン、および α - メチルスチレン二量体がある。

このような調節剤は前記樹脂原料 (A) と架橋剤 (B) との合計量に対して 0.0001 ~ 0.5 重量%、好ましくは 0.001 ~ 0.2 重量% 最も好ましくは 0.005 ~ 0.1% の範囲で使用することができる。調節剤の添加量が 0.0001 重量% に満たない場合は本発明の調節効果が発揮されず、添加量が 0.5 重量% を超える場合は所望重合率に到達すること

ができない。

本発明の方法によれば所望の重合率は前記調節剤の量、低温活性ラジカル重合開始剤の量、重合温度を選ぶことによって調整することができる。すなわち、低温活性開始剤の量を減少させるにしたがって、低重合率のところで重合速度が著るしく緩やかとなる。また、調節剤の量を多く用いるほど調節剤を使用しない場合に比べて低い重合率で重合速度が緩やかとなり、かつ、そこに到達する時間も長くなる。また重合温度が低いほど、同一調合組成ではより低重合率で重合速度が緩慢になる。

本発明の方法によれば重合の途中で急冷による重合反応の停止あるいは重合開始剤の減少による重合速度の緩慢化により所望重合率のゲル状重合体を得ることができるが、本発明の第2の方法によれば、より簡単な操作で、再現性よく所望重合率のゲル状部分重合体を得ることができ、さらに、保存安定性のよいゲル状部分重合体を得ることができる。

なお、前記部分架橋によるゲル状成形反応の重合前の原料混合物中には、必要により連鎖移動剤、着色剤、充填剤等の添加剤または他の樹脂を配合することができる。例えば連鎖移動剤としては、アルキルの炭素数 11 ~ 12 の n - アルキルおよび t - アルキルメルカプタン、チオゴリコール酸、アルキルの炭素数は 11 ~ 8 のチオゴリコール酸アルキルエステル等がある。また、着色剤としては、通常の染料料がいずれも使用できる。さらに、充填剤としては、ガラス繊維、炭酸カルシウム、酸化メチル、水酸化アルミニウム、粒子状カーボン、カーボン繊維、マイカフレーク、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化マグネシウム、酸化スズなどがある。

本発明によるメタクリル系成形材料はバツカず、形状保持性を有しているので、シート、ロッド、ブロック、ペレットなど任意の形状で取り扱うことができる。さらに常温または高められた温度で剪断応力を与えることにより流動するので鑄込み重合では達成できない複雑な形状の製品を得

ることができる。

本発明によるメタクリル系樹脂成形材料は、圧縮成形法、押出成形法、移送成形法等により 90 ~ 180℃、好ましくは 100 ~ 150℃ の温度で 1 ~ 30 分間、好ましくは 3 ~ 15 分間加熱して所望の形状を有する物品に成形される。

つぎに、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

実施例において、部分重合体の重合体含有率の測定は次の方法で行なった。

ソックスレー抽出器にハイドロキノンモノメチルエーテルを 1,000 ppm 添加溶解したジクロロメタン 150 ml を入れ、抽出用円筒濾紙の中に、前記のゲル状重合体 15 g を細片状にして入れて、50℃ に保たれた恒温水槽中で 20 時間還流抽出を行い、抽出後、抽出液を 1,200 ml のメタノール中に入れ、ポリマー分を分離し、濾紙中のポリマー分と合わせて、55℃ で恒量になるまで減圧乾燥し、重合体の重量を求める。

また、実施例で使用する略号は次のとおりであ

る。

PCND	クミルパーオキシネオデカノエート
V-70	2, 2'-アゾビス(4-メトキシ -2, 4-ジメチルバレロニトリル)
PBIB	ターシャリーブチル パーオキシソブチレート
B P	1, 1, 2, 2-テトラフェニル -1, 2-エタンジオール
PBD	ジ-tert-ブチルパーオキサイド
B C	2, 3-ジメチル-2, 3 -ジフェニルブタン
V-40	1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン -1-カーボニトリル)

実施例 1

平均重合度約 8,000のポリメタクリル酸メチルを10%含むメタクリル酸メチルモノマー80部、ネオペンチルグリコールジメタクリレート20部、1, 4(8)-P-メンタジエン 0.01部、V-70 0.003部、PBD 0.3部、BC 0.01部を混合溶解し、2枚のガラス板で間隔5mmになるよう

様、間隔を10mmにしたガラスセルに注入し、60℃で1時間重合した後取出した。このものは、重合体含有率22.0%のゲル状部分重合体であった。

このゲル状部分重合体を実施例1の金型を用いてプレス成形を行なった。金型温度 135℃で初圧 20kg/cm² 30秒かけた後圧力を80kg/cm² に上げて7分間保持し、金型温度を 130℃に下げて取出した。ゲル状部分重合体は流動し、金型どうりの透明な成形品が得られた。得られた成形品を 130℃で8時間加熱した後、熱変形温度を測定したところ 142℃であった。

実施例 3

実施例1のシラップ30部、ネオペンチルグリコールジメタクリレート70部、1, 4(8)-P-メンタジエン 0.02部、PCND 0.01部、PBD 0.3部を混合溶解し、間隔5mmのガラスセルに注入し、60℃で2時間重合した後取出した。このものは重合体含有率48.0%のゲル状部分重合体であった。

このゲル状部分重合体を実施例1の金型を用い

に組立てられたセルに注入し、50℃で3時間重合した後、ゲル状部分重合体を得た。ゲル状部分重合体の重合体含有率は31.7%であった。このゲル状部分重合体70gを上辺69×208mm、下辺54×194mm、深さ18mm、肉厚 2.5mmのベン皿が得られる金型を用いてプレス成形を行なった。金型温度 135℃で初圧 20kg/cm²、120秒かけた後圧力を80kg/cm² に上げて8分間保持し、金型温度を 130℃に下げて取出した。ゲル状重合体は流動して、金型の空間部分全体をみたし金型どうりの透明な成形品が得られた。得られた成形品を 130℃で8時間加熱した後熱変形温度を測定したところ、141℃であった。また、ASTMD 673による落砂摩耗試験を行なったところ、ヘイズ差21%であった。

実施例 2

MMAモノマー80部、ネオペンチルグリコールジメタクリレート20部、1, 4(8)-P-メンタジエン 0.015部、PCND 0.01部、PBDの3部、BC 0.01部を混合溶解し、実施例1と同

てプレス成形を行なった。金型温度 140℃で初圧 20kg/cm² 30秒かけた後、圧力を80kg/cm² に上げて7分間保持し、直ちに取出した。ゲル状部分重合体は流動し、金型どうりの透明な成形品が得られた。得られた成形品を 130℃8時間加熱した後熱変形温度を測定したところ、145℃以上であった。また落砂摩耗試験を行なったところヘイズ差12%であった。

実施例 4

平均重合度約 8,000のPMMAを5%含むメタクリル酸メチルモノマー90部、ネオペンチルグリコールジメタクリレート10部、1, 4(8)-P-メンタジエン 0.01部、PCND 0.01部、PBD 0.3部を混合溶解し、間隔10mmのガラスセルに注入し、60℃で2時間重合した後取出した。このものは重合体含有率 43.0%のゲル状部分重合体であった。

このゲル状部分重合体を実施例1の金型を用いて、プレス成形を行なった。金型温度 135℃で初圧 20kg/cm² 2分かけた後圧力を80kg/cm² に上

ける7分間保持し、金型温度130℃で取出した。ゲル状部分重合体は流動し、金型どうりの透明な成形品が得られた。

実施例 5

実施例 1 のシラップ90部、ネオペンチルグリコールジメタクリレート10部、1, 4 (8) - p-メンタジエン 0.01 部、t-ブチルパーオキシソフチレート (PBIB) 0.1部、ベンゾピナコール 0.01 部、BC 0.01 部を混合溶解し、間隔10mmのガラスセルに注入し、60℃で2時間重合した後取出した。このものは重合体含有率34.7%のゲル状部分重合体であった。

このゲル状部分重合体を15cmの平板が得られる金型を用いてプレス成形を行なった。

金型温度 130℃で初圧15kg/cm² 1分かけた後圧力を65kg/cm² にあげ10分間保持し、金型温度120℃で取出した。ゲル状部分重合体は流動し、金型どうりの透明な平板状成形品を得た。このものを130℃で3時間加熱した後、物性値の測定を行ない次の結果を得た。

熱変形 温度	アイソソットプレス 温度(ノッチなし)	引張強度	伸度	弾性率	曲げ強度	ロックウェル 硬さ(M)
実施例 5	123℃	19.7kg/cm ²	710kg/cm ²	4.4%	1212kg/cm ²	106
市販アクリル 樹脂成形材料	84	15.0	680	6	1050	89
市販アクリル 樹脂押出板	92	-	740	5	1150	97

実施例 6

実施例 1 のシラップ90部、ネオペンチルグリコールジメタクリレート10部、1, 4 (8) - p-メンタジエン 0.005部、PCND 0.005部、PBD 0.3部を混合溶解し、間隔5mmのガラスセルに注入し、60℃で2時間重合した後取出した。このものは、重合体含有率72.3%の部分重合体であった。

この部分重合体を実施例 5 の金型を用いてプレス成形を行なった。金型温度 160℃で初圧30kg/cm² で30秒かけて後90kg/cm² で7分保持し、金型温度 110℃に下げて取出した。部分重合体は流動し金型どうりの成形品が得られた。

実施例 7

平均重合度 約 850のPMMAを36%含むメタクリル酸メチルモノマー90部、トリメチロールプロパントリメタクリレート10部、1, 4 (8) - p-メンタジエン 0.01 部、PCND 0.01 部、PBD 0.3部を混合溶解し、間隔5mmのガラスセルに注入し、60℃で2時間重合して取出した。この

ものは、重合体含有率58%のゲル状部分重合体であった。

このゲル状部分重合体を実施例 1 の金型を用いてプレス成形を行なった。金型温度 135℃で初圧20kg/cm² 30秒かけた後圧力を80kg/cm² にあげて7分間保持し、金型温度 125℃で取出した。ゲル状重合体は流動し、金型どうりの成形品が得られた。

実施例 8

MMAモノマー80部、ネオペンチルグリコールジメタクリレート20部、1, 4 (8) - p-メンタジエン 0.01 部、PCND 0.01 部、BC

0.01 部を溶解混合し、間隔10mmのガラスセルに注入し、55℃で1時間重合した後取出した。このものは重合体含有率4%のきわめて軟いゲル状部分重合体であった。

このゲル状部分重合体を実施例 1 の金型を用いてプレス成形を行なった。金型温度 130℃で初圧20kg/cm² 3分かけた後圧力を80kg/cm² にあげて8分間保持し、金型温度 110℃に下げて取出し

た。ゲル状部分重合体とし、金型どうりの透明な成形品が得られた。

実施例 9

実施例 1 のシラップ 90 部、エチレングリコールジメタクリレート 10 部、1, 4-シクロヘキサジエン 0.2 部、PCND 0.01 部、PBD 0.3 部を混合溶解し、間隔 5 mm のガラスセルに注入し 60℃ で 2 時間重合し取出した。このものに重合体含有率 32.2% のゲル状部分重合体であった。

このゲル状部分重合体を実施例 1 の金型を用いてプレス成形を行なった。金型温度 135℃ で、初圧 20 kg/cm² 30 秒かけ、その後圧力を 80 kg/cm² にあげて 8 分間保持し、金型温度を 110℃ に下げて取出した。ゲル状部分重合体は流動し、金型どうりの透明な成形品が得られた。

実施例 10

実施例 1 のシラップ 90 部、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート 10 部、1, 4 (8)-p-メンタジエン 0.02 部、PCND 0.01 部、PBD 0.3 部を混合溶解し、間隔 5 mm のガラスセル

間重合して取出した。このものは、重合体含有率 59% のゲル状部分重合体であった。

このゲル状部分重合体を実施例 5 の金型を用いて、金型温度 130℃ で初圧 15 kg/cm² で 10 秒ついで、圧力を 65 kg/cm² にあげて 1 分間保持し直ちに取出し、金型どうりの透明な平板状成形品が得られた。

実施例 13

実施例 12 の 1, 4 (8)-p-メンタジエンの代りに 2, 6-ジメチル-2, 4, 6-オクタトリエンを用いた組成物を間隔 5 mm のガラスセルに注入し、60℃ で 2.5 時間重合した後取出した。このものは重合体含有率 51% のゲル状部分重合体であった。

このゲル状重合体を実施例 9 と同じ条件でプレス成形し金型どうりの透明な成形品が得られた。

実施例 14

実施例 12 の 1, 4 (8)-p-メンタジエンの代りに α-メチルスチレンダイマーである組成物を間隔 5 mm のガラスセルに注入し、60℃ で 2.5 時

間に注入し、60℃ 2 時間重合して取出した。このものは重合体含有率 62% のゲル状部分重合体であった。

このゲル状部分重合体を実施例 1 の金型を用いて実施例 9 と同じ条件でプレス成形を行ない金型どうりの透明な成形品が得られた。

実施例 11

実施例 10 の 1, 6-ヘキサジオールジメタクリレートの代りに 1, 3-ブチレングリコールジメタクリレートである組成物を間隔 5 mm のガラスセルに注入し、60℃ で 2 時間重合して取出した。このものは重合体含有率 43.1% のゲル状部分重合体であった。

このゲル状部分重合体を実施例 10 と同様にプレス成形し、金型どうりの透明な成形品が得られた。

実施例 12

実施例 1 のシラップ 90 部、NPG 10 部、1, 4 (8)-p-メンタジエン 0.01 部、PCND 0.01 部、PBD 0.2 部、BC 0.01 部を混合溶解し、間隔 5 mm のガラスセルに注入し、70℃ 5 時

間重合した後取出した。このものは重合体含有率 54% のゲル状部分重合体であった。このゲル状部分重合体を実施例 9 と同じ条件でプレス成形し、金型どうりの透明な成形品が得られた。

実施例 15

実施例 1 のシラップ 90 部、NPG 10 部、V-70 0.003 部、V-40 0.5 部を混合溶解し間隔 10 mm のガラスセルに注入し、60℃ 1.5 時間重合した後 10℃ の水中にセルごと移し、急冷して取出した。このものは重合体含有率 39.8% のゲル状部分重合体であった。このゲル状部分重合体を実施例 9 と同じ条件でプレス成形し、金型どうりの透明な成形品が得られた。

実施例 16

実施例 1 のシラップ 10 部、MMA モノマー 70 部、ネオペンチルグリコールジメタクリレート 20 部、PBI 0.1 部を混合溶解し、間隔 10 mm のガラスセルに注入し、60℃ で 1.5 時間重合した後 10℃ の水中にガラスセルごと移し急冷して取出した。このものは重合体含有率 51.0% のゲル状部分重合体

であった。このゲル状部分重合体を実施例9と同じ条件でプレス成形し、金型どうりの透明な成形品を得た。またこのゲル状部分重合体をビニロンフィルムでシールし5～15℃の暗所に2週間保存した後同じ条件でプレス成形し、重合直後にプレス成形に得られたものと同様な成形品が得られた。

実施例17

実施例1のシラップ85部、ネオペンチルグリコールジメタクリレート15部、1,4(8)-p-メンタジエン0.01部、PCND0.01部、BC0.5部を混合溶解し、間隔10mmのガラスセルに注入し、60℃1.5時間重合した後取出した。このものは重合体含有率44.3%のゲル状部分重合体であった。このゲル状部分重合体を実施例1の金型を用いてプレス成形を行なった。金型温度135℃で初圧20kg/cm²120秒かけた後圧力を80kg/cm²に上げて14分間保持し、金型温度130℃に下げとり出し金型どうりの透明な成形品が得られた。

また、このゲル状部分重合体をビニロンフィルムで密封し5～15℃の暗所に8週間保存した後同

じ条件でプレス成形し、重合直後にプレス成形に得られたものと同様な成形品が得られた。

比較例1

MMAモノマー90部、ネオペンチルグリコールジメタクリレート10部、1,4(8)-p-メンタジエン0.001部、PBB0.1部を混合溶解し、間隔5mmのガラスセルに注入し、60℃1.5時間重合した後取出した。このものは重合体含有率85.4%であった。

実施例1の金型を用いて、金型温度135℃でプレス成形140kgを行なったが、この部分重合体は流動せず、7分後に取出したところ全体が細かい砂粒大に粉砕されており、成形品は得られなかった。

比較例2

ポリエチレングリコール(n=14)ジメタクリレート100部、1,4(8)-p-メンタジエン0.01部、PCND0.01部、PBD0.3部を混合溶解し、間隔5mmのガラスセルに注入し、60℃2時間重合した後とり出した。このものの重合体

含有率は58%であった。このゲル状部分重合体を実施例9と同じ条件でプレス成形し、金型どうりの透明な成形品が得られたが、この成形品は、やわらかくかつきわめて脆弱で、実用に耐えられないものであった。

比較例3

実施例12で1,4(8)-p-メンタジエンの量を0.55部としたところ、ゲル状部分重合体はできたが、平板金型を用いて130℃でプレスした際硬化せず、初圧20kg/cm²3分かけた後、圧力を上げたところ、大部分が流出して溢れた。10分後取出したところ薄いシートが得られたが、未硬化であった。

比較例4

実施例4のシラップ80部、ネオペンチルグリコールジメタクリレート20部、1,4(8)-p-メンタジエン0.005部、PCND0.01部、PBD0.3部を混合溶解し、間隔5mmのガラスセルに注入し、60℃2時間重合した後とり出した。このものの重合体含有率は76.5%であった。実施例1

の金型を用いて金型温度135℃で圧力140kg/cm²プレス成形を行なったがこの部分重合体は流動せず、14分後に取出したところ、金型全体に樹脂が満たされず、細かい亀裂が一面にみられる不完全な成形品であった。

比較例5

平均重合度約850のPMMA25%と含むMMAモノマー70部、ネオペンチルグリコールジメタクリレート30部、1,4(8)-p-メンタジエン0.002部、PCND0.01部、PBD0.3部を混合溶解し、間隔5mmのガラスセルに注入し、63℃で2時間重合して取出した。このものの重合体含有率は85.0%であった。実施例1の金型を用いて、金型温度135℃でプレス成形を行なった(最高圧力140kg/cm²)が、この部分重合体は流動せず8分後に取出したところ、もとの形状より大きくはなっていたが、金型全体に樹脂が満たされず、金型どうりの成形品は得られなかった。

昭和59年10月16日

特許庁長官 志賀 学 殿

1. 事件の表示

昭和59年 特許願 第57,258号

2. 発明の名称

メタクリル系樹脂成形材料およびその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都中央区日本橋3丁目8番2号

名 称 協和ガス化学工業株式会社

代表者 上野 他

4. 代理人

住 所 東京都千代田区二番町11番地9 ダイアバレス二番町

氏 名 (7234) 弁理士 八田 幹・雄

電話 03-230-4766 番

5. 補正命令の日付

自 発 補 正

6. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」および「発明の詳細な説明」の欄

「インブチリルパーオキシサイド」を

「イソブチリルパーオキシサイド」と訂正する。

(7) 第19頁第1～2行に記載の

「クミルパーオキシネオデカノエード」を

「クミルパーオキシネオデカノエード」と

訂正する。

(8) 第19頁第5～6行に記載の

「2,2'-アソビス(4-メ)トキシ-2

,4-ジメチルバレロニトリル」を

「2,2'-アソビス(4-メトキシ-2,4

-ジメチルバレロニトリル)」と訂正する。

(9) 第21頁第10～11行に記載の

「n-ブチル-4,4'-ビス(t-ブチルパ

-オキシ)バレレート」を

「n-ブチル-4,4'-ビス(t-ブチルパ

-オキシ)バレレート」と訂正する。

(10) 第22頁第11行の

「B)」を「(B)」と訂正する。

7. 補正の内容

明細書を以下の通り補正する。

(1) 特許請求の範囲を別紙の通り補正する。

(2) 第9頁第12行に記載の

「対溶剤性」を

「耐溶剤性」と訂正する。

(3) 第11頁第12行に記載の

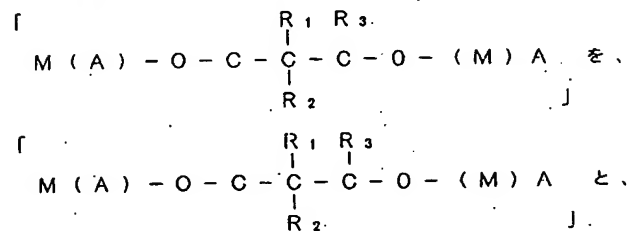
「6」を「65」と訂正する。

(4) 第13頁第19行に記載の

「無水酸」を

「無水マレイン酸」と訂正する。

(5) 第14頁第14～16行に記載の式(2)



訂正する。

(6) 第19頁第1行に記載の

特許請求の範囲

(1) (A) アルキルメタクリレート単量体、アルキルメタクリレート主成分とする α , β -エチレン性不飽和単量体混合物およびその重合体を含むシラップよりなる群から選ばれた樹脂原料および(B)該樹脂原料100重量部当たり2～250重量部の架橋剤よりなる混合物を部分的に重合させて全重合体含有量が80重量%を越えない範囲で重合体の含有率を前記混合物中の重合体含有率よりも4～65重量%増加させた部分架橋ゲル状重合体よりなるメタクリル系樹脂成形材料。

(2) アルキルメタクリレートのアルキル基の炭素原子数1～4である特許請求の範囲第1項に記載の成形材料。

(3) 樹脂原料100重量部当りの架橋剤量が4～150重量部であり、かつ重合体の含有率が前記混合物中の重合体含有率よりも10～65重量%増加させた部分架橋ゲル状重合体よりなる特許請求の範囲第1項または第2項に記載の成形材料。

(4) アルキルメタクリレートがメチルメタクリ

レートである特許請求の範囲第2項に記載の成形材料。

(5) (A) アルキルメタクリレート単量体、アルキルメタクリレートを主成分とする α 、 β -エチレン性不飽和単量体混合物およびその重合体を含有するシラップよりなる群から選ばれた樹脂原料および(B) 該樹脂原料 100重量部当り2~250重量部の架橋剤よりなる混合物を重合開始剤の存在下に部分的に重合させて全重合体含有量が80重量%を超えない範囲で重合体の含有率を前記混合物中の重合体含有率よりも4~65重量%増加させることを特徴とする部分架橋ゲル状重合体よりなるメタクリル系樹脂成形材料の製造方法。

(6) 反応は10~80℃の温度で行なわれる特許請求の範囲第5項に記載の製造方法。

(7) 樹脂原料 100重量部当りの架橋剤量が4~150重量部であり、かつ重合体の含有率を前記混合物中の重合体含有率よりも10~65重量%増加させて部分架橋ゲル状重合体を得る特許請求の範囲第5項または第6項に記載の製造方法。

ゲル状重合体よりなるメタクリル系樹脂成形材料の製造方法。

(12) 反応は10~80℃の温度で行なわれる特許請求の範囲第11項に記載の製造方法。

(13) 調節剤の配合量が、樹脂原料(A)と架橋剤(B)との合計量に対して0.0001~0.5重量%である特許請求の範囲第11項または第12項に記載の製造方法。

(14) 樹脂原料 100重量部当りの架橋剤が4~150重量部であり、かつ重合体の含有率を前記混合物中の重合体含有率よりも10~65重量%増加させて部分架橋ゲル状重合体を得る特許請求の範囲第11項または第12項に記載の製造方法。

(15) 調節剤の配合量が、樹脂原料(A)と架橋剤(B)との合計量に対して0.001~0.2重量%である特許請求の範囲第14項に記載の製造方法。

(16) 調節剤が1,4(8)-p-メンタジエン、2,6-ジメチル-2,4,6-オクタトリエン、1,4-p-メンタジエン、1,4-シクロヘキサジエンおよび α -メチルスチレン二量体

(8) 重合開始剤が低温活性重合開始剤および高温活性重合開始剤の両者よりなるものである特許請求の範囲第5項ないし第7項のいずれか一つに記載の製造方法。

(9) アルキルメタクリレートのアルキル基の炭素原子数が1~4である特許請求の範囲第5項ないし第8項のいずれか一つに記載の製造方法。

(10) アルキルメタクリレートがメチルメタクリレートである特許請求の範囲第9項に記載の製造方法。

(11) (A) アルキルメタクリレート単量体、アルキルメタクリレートを主成分とする α 、 β -エチレン性不飽和単量体混合物およびその重合体を含有するシラップよりなる群から選ばれた樹脂原料および(B) 該樹脂原料 100重量部当り2~250重量部の架橋剤よりなる混合物を重合開始剤および調節剤の存在下に部分的に重合させて全重合体含有量が80重量%を超えない範囲で重合体の含有率を前記混合物中の重合体含有率よりも4~65重量%増加させることを特徴とする部分架橋

よりなる群から選ばれたものである特許請求の範囲第13項または第15項に記載の製造方法。

(17) 重合開始剤が低温活性重合開始剤および高温活性重合開始剤の両者よりなるものである特許請求の範囲第11項ないし第16項のいずれか一つに記載の製造方法。

(18) アルキルメタクリレートのアルキル基の炭素原子数が1~4である特許請求の範囲第11項ないし第17項のいずれか一つに記載の製造方法。

(19) アルキルメタクリレートがメチルメタクリレートである特許請求の範囲第18項に記載の製造方法。

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

先補正 特許

平成1年10月13日

特許庁長官 吉田 文 毅 殿

昭和 59 年特許願第 57258 号 (特開昭 60-202128 号, 昭和 60 年 10 月 12 日 発行 公開特許公報 60-2022 号掲載) については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 3 (3)

1. 事件の表示
昭和59年 特許願 第57,258号

2. 発明の名称
メタクリル系樹脂成形材料およびその製造方法

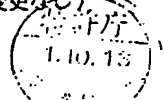
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
住 所 東京都 中央区 日本橋 3丁目8番2号
名 称 協和ガス化学工業株式会社
代表者 中 村 尚 夫

4. 代理人
住 所 東京都千代田区二番町11番地9 ダイアパレス二番町
氏 名 (7234) 弁理士 八 田 幹 雄
電 話 03-230-4766番

5. 補正命令の日付
自発補正

6. 補正の対象
明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容
明細書を別紙の通り全文に亘り補正する(ただし、補正の対象の欄に記載された事項以外は内容に変更なし)



Int. Cl. 3	識別記号	庁内整理番号
C08J 3/24	CEY	8115-4F
C08L 33/10		7311-4J

明 細 書

1. 発明の名称

メタクリル系樹脂成形材料およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) (A) アルキルメタクリレート単量体、アルキルメタクリレートを主成分とする α 、 β -エチレン性不飽和単量体混合物およびその重合体を含有するシラップよりなる群から選ばれた樹脂原料および(B)該樹脂原料 100重量部当たり2~250重量部の架橋剤よりなる混合物を部分的に重合させて全重合体含有量が80重量%を越えない範囲で重合体の含有率を前記混合物中の重合体含有率よりも4~65重量%増加させた部分架橋ゲル状重合体よりなるメタクリル系樹脂成形材料。

(2) アルキルメタクリレートのアルキル基の炭素原子数1~4である特許請求の範囲第1項に記載の成形材料。

(3) 樹脂原料 100重量部当りの架橋剤量が4~150重量部であり、かつ重合体の含有率が前記混合物中の重合体含有率よりも10~65重量%増加

させた部分架橋ゲル状重合体よりなる特許請求の範囲第1項または第2項に記載の成形材料。

(4) アルキルメタクリレートがメチルメタクリレートである特許請求の範囲第2項に記載の成形材料。

(5) (A) アルキルメタクリレート単量体、アルキルメタクリレートを主成分とする α 、 β -エチレン性不飽和単量体混合物およびその重合体を含有するシラップよりなる群から選ばれた樹脂原料および(B)該樹脂原料 100重量部当り2~250重量部の架橋剤よりなる混合物を重合開始剤の存在下に部分的に重合させて全重合体含有量が80重量%を越えない範囲で重合体の含有率を前記混合物中の重合体含有率よりも4~65重量%増加させることを特徴とする部分架橋ゲル状重合体よりなるメタクリル系樹脂成形材料の製造方法。

(6) 反応は10~80℃の温度で行なわれる特許請求の範囲第5項に記載の製造方法。

(7) 樹脂原料 100重量部当りの架橋剤量が4~150重量部であり、かつ重合体の含有率を前記

混合物中の重合体含有率が10～65重量%増加させて部分架橋ゲル状重合体を得る特許請求の範囲第5項または第6項に記載の製造方法。

(8) 重合開始剤が低温活性重合開始剤および高温活性重合開始剤の両者よりなるものである特許請求の範囲第5項ないし第7項のいずれか一つに記載の製造方法。

(9) アルキルメタクリレートのアルキル基の炭素原子数が1～4である特許請求の範囲第5項ないし第8項のいずれか一つに記載の製造方法。

(10) アルキルメタクリレートがメチルメタクリレートである特許請求の範囲第9項に記載の製造方法。

(11) (A) アルキルメタクリレート単量体、アルキルメタクリレートを主成分とする α 、 β -エチレン性不飽和単量体混合物およびその重合体を含有するシラップよりなる群から選ばれた樹脂原料および(B)該樹脂原料100重量部当たり2～250重量部の架橋剤よりなる混合物を重合開始剤および調節剤の存在下に部分的に重合させて全重

ン、2,6-ジメチル-2,4,6-オクタトリエン、1,4-p-メンタジエン、1,4-シクロヘキサジエンおよび α -メチルスチレン二量体よりなる群から選ばれたものである特許請求の範囲第13項または第15項に記載の製造方法。

(17) 重合開始剤が低温活性重合開始剤および高温活性重合開始剤の両者よりなるものである特許請求の範囲第11項ないし第18項のいずれか一つに記載の製造方法。

(18) アルキルメタクリレートのアルキル基の炭素原子数が1～4である特許請求の範囲第11項ないし第17項のいずれか一つに記載の製造方法。

(19) アルキルメタクリレートがメチルメタクリレートである特許請求の範囲第18項に記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

II 発明の背景

[技術分野]

本発明は、メタクリル系樹脂成形材料およびその製造方法に関するものである。詳しく述べると、

60-212/10
合体含有量が80重量%を超えない範囲で重合体の含有率を前記混合物中の重合体含有率よりも4～65重量%増加させることを特徴とする部分架橋ゲル状重合体よりなるメタクリル系樹脂成形材料の製造方法。

(12) 反応は10～80℃の温度で行なわれる特許請求の範囲第11項に記載の製造方法。

(13) 調節剤の配合量が、樹脂原料(A)と架橋剤(B)との合計量に対して0.0001～0.5重量%である特許請求の範囲第11項または第12項に記載の製造方法。

(14) 樹脂原料100重量部当りの架橋剤が4～150重量部であり、かつ重合体の含有率を前記混合物中の重合体含有率よりも10～65重量%増加させて部分架橋ゲル状重合体を得る特許請求の範囲第11項または第12項に記載の製造方法。

(15) 調節剤の配合量が、樹脂原料(A)と架橋剤(B)との合計量に対して0.001～0.2重量%である特許請求の範囲第14項に記載の製造方法。

(16) 調節剤が1,4(8)-p-メンタジエ

架橋された成形物を得るためのメタクリル系樹脂成形材料およびその製造方法に関するものである。

[先行技術]

一般に、メチルメタクリレートを主成分とするメタクリル系樹脂は、その優れた耐候性および卓越した透明性により照明用カバー、自動車用部品、看板、装飾品、雑貨等種々の分野で用いられているが、前記メタクリル系樹脂は線状重合体であるために、耐熱性、耐溶剤性、耐衝撃性、表面硬度が不十分であるという欠点があった。例えば、耐熱性に関しては100℃程度が限界であり、耐熱性を必要とする各分野のからの要求には充分応えられないのが現状である。例えば、自動車用部品としてのヘッドランプ用カバーとしては使用できず、またテールランプの場合、従来品に比べてランプ自体の大型化あるいは照度増大からくる発熱量の増加およびコスト低減に伴う薄肉化の両面から耐熱性の向上が要求され、また自動車、二輪車(オートバイ)のメーターカバー、太陽熱エネルギー利用の温水器カバー等直射日光下での温度が

非常に上昇する部品の β の広がりが期待されるので、水の沸点以上でも充分耐え得るメタクリル系樹脂の開発が期待されている。

従来、メタクリル系樹脂の耐熱性向上を目的として、メチルメタクリレートと α -メチルスチレンを共重合させる方法（米国特許第 3,135,723号）、メチルメタクリレート、 α -メチルスチレンおよび無水マレイン酸を共重合させる方法（特公昭 45-31,953号、特公昭 49-10,156号）、メチルメタクリレート、 α -メチルスチレンおよびマレイミドを共重合させる方法（特開昭 48-95,490号）等数多くの方法が提案されている。

しかしながら、これらの方法はいずれも耐熱性は向上するものの、重合速度が著しく遅かったり、重合率が上昇せずに高い重合率が得られなかったり、また比較的短時間で効率よく重合体を得られても、重合体の帯色が強く、透明性、耐候性、表面硬度、機械的強度等が低下するなど一長一短で、工業的生産が極めて難しく、実用化に至っていないのが現状である。

状となり、全く成形性を示さない。従って、児玉等の記載にある成形とは極めて単純な曲げ加工程度を意味し、本発明の目的とする流動を伴う成形とは本質的に同意義ではない。

II 発明の目的

したがって、本発明の目的は、新規なメタクリル系樹脂成形材料およびその製造方法を提供することにある。本発明の他の目的は、架橋された成形物を得るためのメタクリル系樹脂成形材料およびその製造方法を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、透明性を低下させることなく耐熱性、耐溶剤性等の物性に優れた架橋された成形物を得るためのメタクリル系樹脂成形材料およびその製造方法を提供することであり、さらには透明性を低下させることなく、耐熱性、耐溶剤性等の物性に優れた架橋された成形物を得るための貯蔵安定性に優れたメタクリル系樹脂成形材料およびそれを容易に製造する方法を提供することにある。

これらの諸目的は、第一に、(A) アルキルメ

一方、一般に線状重合体に架橋構造を導入すれば、耐熱性、耐溶剤性等が向上することは考えられるが、架橋重合体は、すでに三次元構造を形成しているのので、この架橋重合体を射出成形法、押出成形法、移送成形法により成形することは不可能である。また、鋳込重合法により成形する場合には、ボイド、発泡等を生じ易いので複雑な形状のものは成形できないだけでなく、その生産性も低いという欠点がある。

児玉等は高分子化学第27巻第297号第65頁以下に「橋かけ重合体の成形性改良の一方向として、官能基間の距離の長いものを使用し、かなりの程度モノマーが存在する状態で、たとえば、第1段重合を終了したところで（重合率90%以上）成形し、それから、第2段重合を行なって重合を完結する方法も可能である。」と記載している。しかしながら、その具体例についての記載はなく、その上児玉等の記載に基づく本発明者の追試によれば、第1段重合を終了したのち金型中で加熱圧縮成形したところ試料は固化するものの流動せず粉

タクリレート単量体、アルキルメタクリレートを主成分とする α 、 β -エチレン性不飽和単量体混合物およびその重合体を含有するシラップよりなる群から選ばれた樹脂原料および(B)該樹脂原料100重量部当り2~250重量部の架橋剤よりなる混合物を部分的に重合させて全重合体含有量が80重量%を越ない範囲で重合体の含有率を前記混合物中の重合体含有率よりも4~65重量%増加させた部分架橋ゲル状重合体よりなるメタクリル系樹脂成形材料により達成される。

また前記諸目的は、第二に、(A) アルキルメタクリレート単量体、アルキルメタクリレートを主成分とする α 、 β -エチレン性不飽和単量体混合物およびその重合体を含有するシラップよりなる群から選ばれた樹脂原料および(B)該樹脂原料100重量部当り2~250重量部の架橋剤よりなる混合物を重合開始剤の存在下に部分的に重合させて全重合体含有量が80重量%を越えない範囲で重合体の含有率を前記混合物中の重合体含有率よりも4~65重量%増加させることを特徴とする部

分架橋ゲル状重合体より、タクリル系樹脂成形材料の製造方法により達成される。

さらに、前記諸目的は第三に、(A) アルキルメタクリレート単量体、アルキルメタクリレートを主成分とする α 、 β -エチレン性不飽和単量体混合物およびその重合体を含有するシラップよりなる群から選ばれた樹脂原料および(B) 該樹脂原料 100重量部当り 2~250重量部の架橋剤よりなる混合物を重合開始剤および調節剤の存在下に部分的に重合させて全重合体含有量が80重量%を超えない範囲で重合体の含有率を前記混合物中の重合体含有率よりも4~65重量%増加させることを特徴とする部分架橋ゲル状重合体よりなるメタクリル系樹脂成形材料の製造方法により達成される。

Ⅲ発明の具体的構成

本発明における樹脂原料(A)として使用される単量体としては、アルキルメタクリレート単独あるいはアルキルメタクリレートおよびこれと共重合し得る α 、 β -エチレン性不飽和単量体との

アクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピルアクリレート等のヒドロキシアルキルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピルメタクリレート等のヒドロキシアルキルメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸ネオジム、アクリル酸鉛、アクリル酸ホウ素等のアクリル酸塩、メタクリル酸ネオジム、メタクリル酸鉛、メタクリル酸ホウ素等のメタクリル酸塩、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、無水マレイン酸等がある。

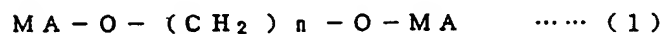
また、前記アルキルメタクリレートまたはアル

の混合物がある。のような単量体混合物の場合には、アルキルメタクリレートが50モル%以上であることが望ましく、また60モル%以上であることが好ましい。アルキルメタクリレートとしては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート等があるが、メチルメタクリレートが特に好ましい。

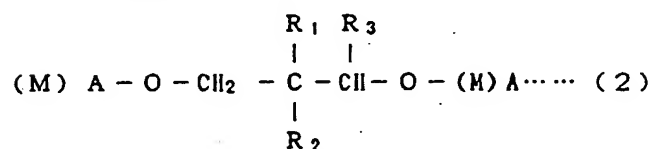
共重合性単量体としては、主成分として使用されるアルキルメタクリレート(例えばメチルメタクリレート)以外の他のアルキルメタクリレート(例えば上記アルキルメタクリレートや2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート等)、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート等のアルキル

メタクリレートを主成分とする単量体混合物の重合体を含有するシラップとしては、一般に25℃で1~1000ポイズの粘度を有し、かつ3~40重量%、好ましくは6~20重量%の重合体を含有する単量体溶液である。

本発明において使用される架橋剤(B)としては分子内に少くとも2個の(メタ)アクリロイル基を有し、前記(メタ)アクリロイル基の間に存在する原子数が10以下である単量体であり、好ましくは下式(1)~(3)



【ここでnは3~6の整数であり、MAはメタクリロイル基を表わす。】



【ここで

R₁はH、CH₃、C₂H₅、CH₂OHの基を

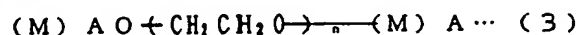


(R₄ は H, CH₃ の基を表わす)

CH₂OHの基を

R₃ は H, CH₃ の基をそれぞれ表わし R₁ ,

R₂ および R₃ は同時に水素ではなく、(M) A はメタクリロイル基またはアクリロイル基を表わす。]



[(ここで n は 1 または 2 である。)]

で表わされる単量体である。

これらの単量体の具体的な例示としては、

1. 3-プロピレングリコールジメタクリレート、
1. 4-ブチレングリコールジメタクリレート、
1. 6-ヘキサングリコールジメタクリレート、
1. 3-ブチレングリコールジメタクリレート、
- ジメチロールエタンジメタクリレート、
1. 1-ジメチロールプロパンジメタクリレート、
2. 2-ジメチロールプロパンジメタクリレート、トリ

この場合、ゲル状部分重合体であるメタクリル系樹脂成形材料中に存在する重合体の含有率は

(A) アルキルメタクリレート単量体、アルキルメタクリレートを主成分とする α, β-エチレン性不飽和単量体混合物およびこれらの部分重合体よりなる群から選ばれた樹脂原料 4 および (B) 架橋剤の混合物中の重合体含有率よりも 4 ~ 65 重量% 増加した値で、かつ 80 重量% を越えず、好ましくは 10 ~ 65 重量% 増加した値でかつ 80 重量% を越えず、最も好ましくは 20 ~ 65 重量% 増加した値でかつ 80 重量% を越えない範囲である。前記の重合体含有率の値が 4 重量% に満たない場合は生成物がゲル状を呈さず、取り扱いが不便であり、65 % 増加した値または 80 % の上限を越える場合は成形時に良好な流動を示さず、ともに本発明の目的に沿わない。

部分重合体中の重合体含率は抽出法により求めることができる。

重合開始剤としては、種々のものが使用できるが、低温活性重合開始剤と高温活性重合開始剤

メチロールエタン (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、テトラメチロールメタントリ (メタ) アクリレート、テトラメチロールメタンジメタクリレート、エチレングリコールジ (メタ) アクリレートおよびジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート等を挙げることができる。

これらの架橋剤 (B) の使用量は、前記樹脂原料 (A) 100 重量部に対して 2 ~ 250 重量部、好ましくは 4 ~ 150 重量部である。すなわち、2 重量部未満では最終的に得られる成形物の耐熱性の向上が認められず、一方、250 重量部を越えると最終的に得られる成形物が脆弱で実用に耐えない。

本発明によるメタクリル系樹脂成形材料は、前記樹脂原料 (A) と架橋剤 (B) との混合物を重合開始剤の存在下に加熱することにより重合させ、該混合物中に存在する単量体の全量が反応することなくその一部分が反応した段階で反応を停止することにより得られるゲル状の部分重合体よりなるものである。

とを併用すれば、前記ゲル状部分重合体の生成反応を低温活性重合開始剤の作用により行なわせ、ついでこのようにして得られるゲル状成形材料をさらに加熱して所望の物品に成形する際、前記高温活性重合開始剤の作用により行なうことができる。しかしながら、高温活性開始剤または低温活性開始剤のいずれか一方の重合開始剤のみ使用も可能である。

低温活性重合開始剤としては、例えば 10 時間半減期を得るための分解温度が 50℃ 以下の過酸化物およびアゾ化合物ラジカル重合開始剤がよい。この成形材料の保存安定性を高める上で、成形材料を得るための重合過程で低温活性重合開始剤は、できるだけ消失することが好ましいので、前記分解温度は 26 ~ 45℃ が好ましく、特に 26 ~ 41℃ が好ましい。また、前記低温活性重合開始剤の使用量は、樹脂原料 (A) と架橋剤 (B) との合計量に対して 0.002 ~ 1 重量%、好ましくは 0.005 ~ 0.1 重量% 使用される。

このような低温活性重合開始剤としては、例え

ば (I) アセチルシクロヘキサノール、アセチルパーオキシド、イソブチルパーオキシド、クミルパーオキシネオデカノエート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジミリスチルパーオキシジカーボネート、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、(II) ジー(2-エトキシエチル)パーオキシジカーボネート、ジー(メトキシイソプロピル)パーオキシジカーボネート、ジー(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート、(III) ジー(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)等があり、これらのうち、好ましくは (I) および (II) のグループに属する化合物であり、特に好ましくは (I) のグループに属する化合物である。

高温活性重合開始剤としては、分解温度が60~220℃の過酸化物等の重合開始剤が好ましく、成

シ) シクロヘキサン、t-ブチルパーオキシマレイックアシッド、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、シクロヘキサノンパーオキシド、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、2, 2-ビス(t-ブチルパーオキシ)オクタン、t-ブチルパーオキシアセテート、2, 2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、t-ブチルパーオキシベンゾエート、n-ブチル-4, 4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート、ジー-t-ブチルジパーオキシイソフタレート、メチルエチルケトンパーオキシド、 α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、(VI) t-ブチルハイドロパーオキシド、m-トルオイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシイソブチレート、2, 3-ジメチル-

形サイクルを向上し、保存安定性を保つためには90~170℃、さらに好ましくは120~170℃の分解温度を有する重合開始剤である。また、前記高温活性重合開始剤の使用量は、樹脂原料(A)と架橋剤(B)との合計量に対して0.02~2.0重量%、好ましくは0.05~2.0重量%使用される。

このような高温活性重合開始剤としては、例えば (IV) t-ブチルクミルパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、p-メンタンハイドロパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3, 1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、t-ブチルハイドロパーオキシド、1, 1, 2, 2-テトラフェニル-1, 2-エタンジオール、(V) 1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-

2, 3-ジフェニルブタン、オクタノイルパーオキシド、デカノールパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド、プロピオニルパーオキシド、サクシニックアシッドパーオキシド、アセチルパーオキシド、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カーボニトリル)等があり、これらのうち、好ましくは (IV) および (V) のグループに属する化合物であり、特に好ましくは (IV) のグループに属する化合物である。

前記のように、本発明によるメタクリル樹脂成形材料は、前記樹脂原料(A)と架橋剤(B)との混合物を前記重合開始剤の存在下に加熱して重合させる。この重合反応は10~80℃、好ましくは35~65℃の温度で10~200分間、好ましくは20~150分間行なわれる。しかして、低温活性および高温活性の両重合開始剤を併用する場合には、低温活性重合開始剤はほぼ全量消費されるが高温活性重合開始剤は、前記反応温度では分解せずそのまま残留しているので、該成形材料を使用して

成形反応時に消費される

本発明のよれば、急冷などにより重合反応を停止することにより、所望重合率のゲル状部分重合物を得ることができるが、さらに本発明によれば前記樹脂原料（A）と架橋剤（B）との混合物を前記重合開始剤の存在下に加熱重合させるに当り、特定の調節剤の特定量を添加することにより、更に容易に所望重合率のゲル状重合体であるメタクリル系成形材料を得ることができる。このような特定の調節剤としては、1, 4（8）-P-メンタジエン、2, 6-ジメチル-2, 4, 6-オクタトリエン、1, 4-P-メンタジエン、1, 4シクロヘキサジエン、および α -メチルスチレン二量体がある。

このような調節剤は前記樹脂原料（A）と架橋剤（B）との合計量に対して0.0001～0.5重量%、好ましくは0.001～0.2重量%、最も好ましくは0.005～0.1%の範囲で使用することができる。調節剤の添加量が0.0001重量%に満たない場合は本発明の調節効果が発揮されず、添加量が

とができる。

なお、前記部分架橋によるゲル状成形反応の重合前の原料混合物中には、必要により連鎖移動剤、着色剤、充填剤等の添加剤または他の樹脂を配合することができる。例えば連鎖移動剤としては、アルキルの炭素数11～12のn-アルキルおよびt-アルキルメルカプタン、チオゴリコール酸、アルキルの炭素数は11～8のチオゴリコール酸アルキルエステル等がある。また、着色剤としては、通常の染料がいずれも使用できる。さらに、充填剤としては、ガラス繊維、炭酸カルシウム、酸化メチル、水酸化アルミニウム、粒子状カーボン、カーボン繊維、マイカフレーク、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化マグネシウム、酸化スズなどがある。

本発明によるメタクリル系成形材料はベトつかず、形状保持性を有しているので、シート、ロッド、ブロック、ペレットなど任意の形状で取り扱うことができる。さらに常温または高められた温度で剪断応力を与えることにより流動するので鋳

0.5重量%を越え合は所望重合率に到達することができない。

本発明の方法によれば所望の重合率は前記調節剤の量、低温活性ラジカル重合開始剤の量、重合温度を選ぶことによって調整することができる。すなわち、低温活性開始剤の量を減少させるにしたがって、低重合率のところで重合速度が著しく緩やかとなる。また、調節剤の量を多く用いるほど調節剤を使用しない場合に比べて低い重合率で重合速度が緩やかとなり、かつ、そこに到達する時間も長くなる。また重合温度が低いほど、同一調合組成ではより低重合率で重合速度が緩慢になる。

本発明の方法によれば重合の途中での急冷による重合反応の停止あるいは重合開始剤の減少による重合速度の緩慢化により所望重合率のゲル状重合体を得ることができるが、本発明の第2の方法によれば、より簡単な操作で、再現性よく所望重合率のゲル状部分重合体を得ることができ、さらに、保存安定性のよいゲル状部分重合体を得るこ

込み重合では達成できない複雑な形状の製品を得ることができる。

本発明によるメタクリル系樹脂成形材料は、圧縮成形法、押出成形法、移送成形法等により90～180℃、好ましくは100～150℃の温度で1～30分間、好ましくは3～15分間加熱して所望の形状を有する物品に成形される。

つぎに、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

実施例において、部分重合体の重合体含有率の測定は次の方法で行なった。

ソックスレー抽出器にハイドロキノンモノメチルエーテルを1,000ppm添加溶解したジクロロメタン150mlを入れ、抽出用円筒濾紙の中に、前記のゲル状重合体15gを細片状にして入れて、50℃に保たれた恒温水槽中で20時間還流抽出を行い、抽出後、抽出液を1,200mlのメタノール中に入れ、ポリマー分を分離し、濾紙中のポリマー分と合わせて、55℃で恒量になるまで減圧乾燥し、重合体の重量を求める。

また、実施例で使用する \bullet は次のとおりである。

PCND クミルバーオキシネオデカノエート
V-70 2, 2' -アゾビス(4-メトキシ
-2, 4-ジメチルバレロニトリル)
PBIB ターシャリーブチル
バーオキシイソブチレート
BP 1, 1, 2, 2-テトラフェニル
-1, 2-エタンジオール
PBD ジ- t -ブチルパーオキサイド
BC 2, 3-ジメチル-2, 3
-ジフェニルブタン
V-40 1, 1' -アゾビス(シクロヘキサン
-1-カーボニトリル)

実施例 1

平均重合度約 8,000のポリメタクリル酸メチルを10%含むメタクリル酸メチルモノマー80部、ネオペンチルグリコールジメタクリレート20部、1, 4(8)- p -メンタジエン 0.01 部、V-70 0.003部、PBD 0.3部、BC 0.01 部を混合

例 1 と同様、間隔を 10mm にしたガラスセルに注入し、60℃で 1 時間重合した後取出した。このものは、重合体含有率 22.0% のゲル状部分重合体であった。

このゲル状部分重合体を実施例 1 の金型を用いてプレス成形を行なった。金型温度 135℃で初圧 20kg/cm² 30秒かけた後圧力を 80kg/cm² に上げて 7 分間保持し、金型温度を 130℃に下げて取出した。ゲル状部分重合体は流動し、金型どうりの透明な成形品が得られた。得られた成形品を 130℃で 8 時間加熱した後、熱変形温度を測定したところ 142℃であった。

実施例 3

実施例 1 のシラップ 30 部、ネオペンチルグリコールジメタクリレート 70 部、1, 4(8)- p -メンタジエン 0.02 部、PCND 0.01 部、PBD 0.3 部を混合溶解し、間隔 5mm のガラスセルに注入し、60℃で 2 時間重合した後取出した。このものは重合体含有率 48.0% のゲル状部分重合体であった。

溶解し、2 枚のガラス \bullet で間隔 5mm になるように組立てられたセルに注入し、50℃で 3 時間重合した後、ゲル状部分重合体を得た。ゲル状部分重合体の重合体含有率は 31.7% であった。このゲル状部分重合体 70g を上辺 69×208mm、下辺 54×194mm、深さ 18mm、肉厚 2.5mm のベン皿が得られる金型を用いてプレス成形を行なった。金型温度 135℃で初圧 20kg/cm²、120秒かけた後圧力を 80kg/cm² に上げて 8 分間保持し、金型温度を 130℃に下げて取出した。ゲル状重合体は流動して、金型の空間部分全体をみだし金型どうりの透明な成形品が得られた。得られた成形品を 130℃で 8 時間加熱した後熱変形温度を測定したところ、141℃であった。また、ASTM D 673 による落砂摩耗試験を行なったところ、ヘイズ差 21% であった。

実施例 2

メタクリル酸メチルモノマー 80 部、ネオペンチルグリコールジメタクリレート 20 部、1, 4(8)- p -メンタジエン 0.015 部、PCND 0.01 部、PBD の 3 部、BC 0.01 部を混合溶解し、実施

このゲル状部分重合体を実施例 1 の金型を用いてプレス成形を行なった。金型温度 140℃で初圧 20kg/cm² 30秒かけた後、圧力を 80kg/cm² に上げて 7 分間保持し、直ちに取出した。ゲル状部分重合体は流動し、金型どうりの透明な成形品が得られた。得られた成形品を 130℃8 時間加熱した後熱変形温度を測定したところ、145℃以上であった。また落砂摩耗試験を行なったところヘイズ差 12% であった。

実施例 4

平均重合度約 8,000のポリメタクリル酸メチルを 5% 含むメタクリル酸メチルモノマー 90 部、ネオペンチルグリコールジメタクリレート 10 部、1, 4(8)- p -メンタジエン 0.01 部、PCND 0.01 部、PBD 0.3 部を混合溶解し、間隔 10mm のガラスセルに注入し、60℃で 2 時間重合した後取出した。このものは重合体含有率 43.0% のゲル状部分重合体であった。

このゲル状部分重合体を実施例 1 の金型を用いて、プレス成形を行なった。金型温度 135℃で初

圧20kg/cm² 2分かけた後を80kg/cm²に上げて7分間保持し、金型温度130℃で取出した。ゲル状部分重合体は流動し、金型どうりの透明な成形品が得られた。

実施例5

実施例1のシラップ90部、ネオペンチルグリコールジメタクリレート10部、1, 4 (8) - p - メンタジエン 0.01 部、t - ブチルパーオキシソフチレート (P B I B) 0.1部、ベンゾピナコール 0.01 部 B C 0.01 部を混合溶解し、間隔10mmのガラスセルに注入し、60℃で2時間重合した後取出した。このものは重合体含有率34.7%のゲル状部分重合体であった。

このゲル状部分重合体を15cmの平板が得られる金型を用いてプレス成形を行なった。

金型温度 130℃で初圧15kg/cm² 1分かけた後圧力を65kg/cm² にあげ10分間保持し、金型温度120℃で取出した。ゲル状部分重合体は流動し、金型どうりの透明な平板状成形品を得た。このものを130℃で3時間加熱した後、物性値の測定を

行ない次の結果を得た。

熱変形温度	アイソット衝撃強度 (ノッチなし)	引張強度	伸度	弾性率	曲げ強さ	ロックウエール 硬さ (M)
123℃	19.7kg・cm/cm	710kg/cm ²	4.4%	3.5×10 ⁴ kg/cm ²	1212 kg/cm ²	106
5	84	680	6	—	1050	89
市販アクリル樹脂成形材料						
92	—	740	5	3.3	1150	97
市販アクリル樹脂押出板						

実施例6

実施例1のシラップ90部、ネオペンチルグリコールジメタクリレート10部、1, 4 (8) - p - メンタジエン 0.005部、P C N D 0.005部、P B D 0.3部を混合溶解し、間隔5mmのガラスセルに注入し、60℃で2時間重合した後取出した。このものは、重合体含有率72.3%の部分重合体であった。

この部分重合体を実施例5の金型を用いてプレス成形を行なった。金型温度 160℃で初圧30kg/cm² で30秒かけて後90kg/cm² で7分保持し、金型温度 110℃に下げて取出した。部分重合体は流動し金型どうりの成形品が得られた。

実施例7

平均重合度約 850のポリメタクリル酸メチルを36%含むメタクリル酸メチルモノマー90部、トリメチロールプロパントリメタクリレート10部、1, 4 (8) - p - メンタジエン 0.01 部、P C N D 0.01 部、P B D 0.3部を混合溶解し、間隔5mmのガラスセルに注入し、60℃で2時間重合して取

出した。このものは、重合体含有率58%のゲル状部分重合体であった。

このゲル状部分重合体を実施例1の金型を用いてプレス成形を行なった。金型温度 135℃で初圧 20kg/cm² 30秒かけた後圧力を80kg/cm² にあげて7分間保持し、金型温度 125℃で取出した。ゲル状重合体は流動し、金型どうりの成形品が得られた。

実施例8

メタクリル酸メチルモノマー80部、ネオペンチルグリコールジメタクリレート20部、1, 4 (8) - p - メンタジエン 0.01 部、PCND 0.01 部、BC

0.01 部を溶解混合し、間隔10mmのガラスセルに注入し、55℃で1時間重合した後取出した。このものは重合体含有率4%のきわめて軟いゲル状部分重合体であった。

このゲル状部分重合体を実施例1の金型を用いてプレス成形を行なった。金型温度 130℃で初圧 20kg/cm² 3分かけた後圧力を80kg/cm² にあげ

BD 0.3部を混合溶解し、間隔5mmのガラスセルに注入し、60℃で2時間重合して取出した。このものは重合体含有率62%のゲル状部分重合体であった。

このゲル状部分重合体を実施例1の金型を用いて実施例9と同じ条件でプレス成形を行ない金型どうりの透明な成形品が得られた。

実施例11

実施例10の1, 6 - ヘキサンジオールジメタクリレートの代りに1, 3 - ブチレンジオールジメタクリレートである組成物を間隔5mmのガラスセルに注入し、60℃で2時間重合して取出した。このものは重合体含有率43.1%のゲル状部分重合体であった。

このゲル状部分重合体を実施例10と同様にプレス成形し、金型どうりの透明な成形品が得られた。

実施例12

実施例1のシラップ90部、ネオペンチルグリコールジメタクリレート10部、1, 4 (8) - p - メンタジエン 0.01 部、PCND 0.01 部、PB

で8分間保持し、金型温度 110℃に下げて取出した。ゲル状部分重合体は流動し、金型どうりの透明な成形品が得られた。

実施例9

実施例1のシラップ90部、エチレンジグリコールジメタクリレート10部、1, 4 - シクロヘキサジエン 0.2部、PCND 0.01 部、PBD 0.3部を混合溶解し、間隔5mmのガラスセルに注入し60℃で2時間重合し取出した。このものに重合体含有率32.3%のゲル状部分重合体であった。

このゲル状部分重合体を実施例1の金型を用いてプレス成形を行なった。金型温度 135℃で、初圧20kg/cm² 30秒かけ、その後圧力を80kg/cm² にあげて8分間保持し、金型温度を 110℃に下げて取出した。ゲル状部分重合体は流動し、金型どうりの透明な成形品が得られた。

実施例10

実施例1のシラップ90部、1, 6 - ヘキサンジオールジメタクリレート10部、1, 4 (8) - p - メンタジエン 0.02 部、PCND 0.01 部、P

BD 0.2部、BC 0.01 部を混合溶解し、間隔5mmのガラスセルに注入し、70℃5時間重合して取出した。このものは、重合体含有率59%のゲル状部分重合体であった。

このゲル状部分重合体を実施例5の金型を用いて、金型温度 130℃で初圧15kg/cm² で10秒ついで、圧力を65kg/cm² にあげて1分間保持し直ちに取出し、金型どうりの透明な平板状成形品が得られた。

実施例13

実施例12の1, 4 (8) - p - メンタジエンの代りに2, 6 - ジメチル - 2, 4, 6 - オクタリエンを用いた組成物を間隔5mmのガラスセルに注入し、60℃で2.5時間重合した後取出した。このものは重合体含有率51%のゲル状部分重合体であった。

このゲル状重合体を実施例9と同じ条件でプレス成形し金型どうりの透明な成形品が得られた。

実施例14

実施例12の1, 4 (8) - p - メンタジエンの

メンタジエン 0.005 部、PND 0.01 部、PBD 0.3部を混合溶解し、間隔5mmのガラスセルに注入し、60℃2時間重合した後とり出した。このものの重合体含有率は76.5%であった。実施例1の金型を用いて金型温度135℃で圧力140kg/cm²でプレス成形を行なったがこの部分重合体は流動せず、14分後に取出したところ、金型全体に樹脂が満たされず、細かい亀裂が一面にみられる不完全な成形品であった。

比較例5

平均重合度約850のポリメタクリル酸メチル25%を含むポリメタクリル酸メチルモノマー70部、ネオペンチルグリコールジメタクリレート30部、1,4(8)-p-メンタジエン0.002部、PCND 0.01 部、PBD 0.3部を混合溶解し、間隔5mmのガラスセルに注入し、63℃で2時間重合して取出した。このものの重合体含有率は85.0%であった。実施例1の金型を用いて、金型温度135℃でプレス成形を行なった（最高圧力140kg/cm²）が、この部分重合体は流動せず8分後に取出

60-202128
したところ、もとのより大きくはなっていたが、金型全体に樹脂が満たされず、金型どりの成形品は得られなかった。

特許出願人

協和ガス化学工業株式会社

代理人

弁理士 八 山 幹 雄

代りに α -メチル スチレンモノマーである組成物を間隔5mmのガラスセルに注入し、60℃で2.5時間重合した後取出した。このものは重合体含有率54%のゲル状部分重合体であった。このゲル状部分重合体を実施例9と同じ条件でプレス成形し、金型どうりの透明な成形品が得られた。

実施例15

実施例1のシラップ90部、ネオペンチルグリコールジメタクリレート10部、V-70 0.003部、V-40 0.5部を混合溶解し間隔10mmのガラスセルに注入し、60℃1.5時間重合した後10℃の水中にセルごと移し、急冷して取出した。このものは重合体含有率39.8%のゲル状部分重合体であった。このゲル状部分重合体を実施例9と同じ条件でプレス成形し、金型どうりの透明な成形品が得られた。

実施例16

実施例1のシラップ10部、メタクリル酸メチルモノマー70部、ネオペンチルグリコールジメタクリレート20部、PBI 0.1部を混合溶解し、間

隔10mmのガラスセルに注入し、60℃で1.5時間重合した後取出した。このものは重合体含有率51.0%のゲル状部分重合体であった。このゲル状部分重合体を実施例9と同じ条件でプレス成形し、金型どうりの透明な成形品を得た。またこのゲル状部分重合体をビニロンフィルムでシールし5~15℃の暗所に2週間保存した後同じ条件でプレス成形し、重合直後にプレス成形に得られたものと同様な成形品が得られた。

隔10mmのガラスセルに注入し、60℃で1.5時間重合した後10℃の水中にガラスセルごと移し急冷して取出した。このものは重合体含有率51.0%のゲル状部分重合体であった。このゲル状部分重合体を実施例9と同じ条件でプレス成形し、金型どうりの透明な成形品を得た。またこのゲル状部分重合体をビニロンフィルムでシールし5~15℃の暗所に2週間保存した後同じ条件でプレス成形し、重合直後にプレス成形に得られたものと同様な成形品が得られた。

実施例17

実施例1のシラップ85部、ネオペンチルグリコールジメタクリレート15部、1,4(8)-p-メンタジエン0.01部、PCND 0.01部、BC 0.5部を混合溶解し、間隔10mmのガラスセルに注入し、60℃1.5時間重合した後取出した。このものは重合体含有率44.3%のゲル状部分重合体であった。このゲル状部分重合体を実施例1の金型を用いてプレス成形を行なった。金型温度135℃で初圧20kg/cm²120秒かけた後圧力を80kg/cm²

に上げて14分間保持し、金型温度130℃に下げとり出し金型どうりの透明な成形品が得られた。

また、このゲル状部分重合体をビニロンフィルムで密封し5~15℃の暗所に8週間保存した後同じ条件でプレス成形し、重合直後にプレス成形して得られたものと同様な成形品が得られた。

比較例1

メタクリル酸メチルモノマー90部、ネオペンチルグリコールジメタクリレート10部、1,4(8)-p-メンタジエン0.001部、PBI 0.1部を混合溶解し間隔5mmのガラスセルに注入し、60℃1.5時間重合した後取出した。このものは重合体含有率85.4%であった。

実施例1の金型を用いて、金型温度135℃でプレス成形140kgを行なったが、この部分重合体は流動せず、7分後に取出したところ全体が細かい砂粒大に粉砕されており、成形品は得られなかった。

比較例2

ポリエチレングリコール(n=14)ジメタクリ

レート100部、1,4(8)-p-メンタジエン0.01部、PCND 0.01部、PBD 0.3部を混合溶解し、間隔5mmのガラスセルに注入し、60℃2時間重合した後とり出した。このものの重合体含有率は58%であった。このゲル状部分重合体を実施例9と同じ条件でプレス成形し、金型どうりの透明な成形品が得られたが、この成形品は、やわらかくかつきわめて脆弱で、実用に耐えられないものであった。

比較例3

実施例12で1,4(8)-p-メンタジエンの量を0.55部としたところ、ゲル状部分重合体はできたが、平板金型を用いて130℃でプレスした際硬化せず、初圧20kg/cm²3分かけた後、圧力を上げたところ、大部分が流出して溢れた。10分後取出したところ薄いシートが得られたが、未硬化であった。

比較例4

実施例4のシラップ80部、ネオペンチルグリコールジメタクリレート20部、1,4(8)-p-

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.